

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-119423

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月12日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

B 4 1 M 5/00

B 4 1 M 5/00

B

B 3 2 B 27/00

B 3 2 B 27/00

Z

D 2 1 H 27/00

D 2 1 H 5/00

Z

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号

特願平8-283635

(22) 出願日

平成 8 年(1996)10月25日

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿 1 丁目26番 2 号

(72) 発明者 斎藤 洋一

東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会
社内

(72) 発明者 土屋 勝

東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会
社内

(72) 発明者 望月 美宏

東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会
社内

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用紙

(57) 【要約】

【課題】 必要最小限度の固体微粒子と親水性バインダーの使用により、高いインク吸収性の空隙構造を有するインクジェット記録用紙の提供。

【解決手段】 支持体上に、少なくとも1層の空隙層を有するインクジェット記録用紙において、該空隙層が親水性バインダーと無機微粒子の軟凝集により形成された空隙層を有し、該親水性バインダーが硬膜剤により架橋されていることを特徴とするインクジェット記録用紙。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に、少なくとも 1 層の空隙層を有するインクジェット記録用紙において、該空隙層が親水性バインダーと無機微粒子の軟凝集により形成された空隙層を有し、該親水性バインダーが硬膜剤により架橋されていることを特徴とするインクジェット記録用紙。

【請求項 2】 前記親水性バインダーがポリビニルアルコールおよび／またはカチオン変成ポリビニルアルコールから選ばれる少なくとも 1 種の化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載のインクジェット記録用紙。

【請求項 3】 前記ポリビニルアルコールおよび／またはカチオン変成ポリビニルアルコールから選ばれる少なくとも 1 種の化合物の平均重合度が 1000 以上であることを特徴とする請求項 2 に記載のインクジェット記録用紙。

【請求項 4】 前記空隙層が含有する無機微粒子が平均粒径が 5～50 nm のシリカであることを特徴とする請求項 1、2 又は 3 に記載のインクジェット記録用紙。

【請求項 5】 前記硬膜剤が、ほう酸またはその塩および／又はポリエポキシ系化合物から選ばれる少なくとも 1 種の硬膜剤であることを特徴とする請求項 1～4 の何れか 1 項に記載のインクジェット記録用紙。

【請求項 6】 前記空隙層が、分子中に少なくとも 2 個の水酸基を有しかつ分子量が 300 以下のポリオール類を含有することを特徴とする請求項 1～5 の何れか 1 項に記載のインクジェット記録用紙。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水性インクを用いて記録を行うインクジェット記録用紙に関し、特にインク吸収層が高いインク吸収性を有する空隙層からなるインクジェット記録用紙において、皮膜の脆弱性を改善して高空隙容量を達成したインクジェット記録用紙に関するものである。

【0002】

【従来の技術】インクジェット記録は、インクの微小液滴を種々の作動原理により飛翔させて紙などの記録シートに付着させ、画像・文字などの記録を行うものであるが、比較的高速、低騒音、多色化が容易である等の利点を有している。この方式で従来から問題となっていたノズルの目詰まりとメンテナンスについては、インクおよび装置の両面から改良が進み、現在では各種プリンター、ファクシミリ、コンピューター端末等、さまざまな分野に急速に普及している。

【0003】このインクジェット記録方式で使用するインクジェット記録用紙としては、印字ドットの濃度が高く、色調が明るく鮮やかであること、インクの吸収が早く印字ドットが重なった場合に於いてもインクが流れ出したり滲んだりしないこと、印字ドットの横方向への拡散が必要以上に大きくなく、かつ周辺が滑らかでばや

2

けないこと等が要求される。

【0004】特にインク吸収速度が遅い場合には、2 色以上のインク液滴が重なって記録される際に、インクジェット記録用紙上で液滴がハジキ現象を起こしてムラになったり、また、異なる色の境界領域でお互いの色が滲んだりして画質を大きく低下させやすいために、インクジェット記録用紙としては高いインク吸収性を持たせるようにすることが必要である。

【0005】これらの問題を解決するために、従来から非常に多くの技術が提案されている。

【0006】例えば、特開昭 52-53012 号に記載されている低サイズ原紙に表面加工用の塗料を湿潤させたインクジェット記録用紙、特開昭 55-5830 号に記載されている支持体表面にインク吸収性の塗層を設けたインクジェット記録用紙、特開昭 56-157 号に記載されている被覆層中の顔料として非膠質シリカ粉末を含有するインクジェット記録用紙、特開昭 57-107878 号に記載されている無機顔料と有機顔料を併用したインクジェット記録用紙、特開昭 58-110287 号に記載されている 2 つの空孔分布ピークを有するインクジェット記録用紙、特開昭 62-111782 号に記載されている上下 2 層の多孔質層からなるインクジェット記録用紙、特開昭 59-68292 号、同 59-123696 号および同 60-18383 号などに記載されている不定形亀裂を有するインクジェット記録用紙、特開昭 61-135786 号、同 61-148092 号および同 62-149475 号等に記載されている微粉末層を有するインクジェット記録用紙、特開昭 63-252779 号、特開平 1-108083 号、同 2-136279 号、同 3-65376 号および同 3-27976 号等に記載されている特定の物性値を有する顔料や微粒子シリカを含有するインクジェット記録用紙、特開昭 57-14091 号、同 60-219083 号、同 60-210984 号、同 61-20797 号、同 61-188183 号、特開平 5-278324 号、同 6-92011 号、同 6-183134 号、同 7-137431 号、同 7-276789 号等に記載されているコロイド状シリカ等の微粒子シリカを含有するインクジェット記録用紙、および特開平 2-276671 号、同 3-67684 号、同 3-215082 号、同 3-251488 号、同 4-67986 号、同 4-263983 号および同 5-16517 号などに記載されているアルミナ水和物微粒子を含有するインクジェット記録用紙等が多数知られている。

【0007】上記した各種の方法は、一般に皮膜中に空隙を形成してそこにインクを吸収させるものであり、皮膜はインク吸収時には殆ど膨潤しない。このため、空隙形成による皮膜がインクを受容する際には、空隙量は皮膜の膜厚以下に原理的に制限されてしまう。

【0008】例えば、乾燥膜厚が 40 μm である皮膜に

(3)

3

において、固形分が均一な容積として仮に $22\mu\text{m}$ である皮膜を想定すると空隙量はインクジェット記録用紙 1m^2 当たり $(40-22)=18\text{ml}/\text{m}^2$ しか有さないことになり、記録方式にもよるが最大インク量付近でインク吸収容量が不足し兼ねない場合が生じる。

【0009】インク吸収容量が不足するとインク液は記録紙表面に溢れて鮮明な画像を得ることができなくなる。

【0010】空隙構造を有する皮膜において、高い空隙容量を達成するためには塗布膜厚を増大させるのが最も効果的ではあるが、この場合には製造上コストが増大したりする不利があるだけでなく、固形分も一緒に増加するために皮膜のカールや脆弱性（特に低温下のヒビワレや支持体に対する膜接着性）が大きく低下しやすい。

【0011】このために、最小量のバインダー等の固形分を使用して出来るだけ多くの空隙を形成して全体の乾燥膜厚は極力低減することが好ましい。

【0012】バインダー等の固形分に対する空隙容量を高める端的な方法は、親水性バインダーに対する無機微粒子の割合を増加させることであり、他に不要な固形分を可能な限り使用しないことであるが、この場合には皮膜の脆弱性が極端に劣化してしまう問題点がある。

【0013】皮膜の脆弱性が劣化すると、インクジェット記録用紙の取り扱い時やインクジェットプリンターでの給紙や搬送時に皮膜剥がれが生じたり、あるいはヒビワレが生じて、このヒビワレに沿って画像が滲むという重大な欠点を生じる。

【0014】一方、皮膜中に空隙を設けることなくインク吸収層のバインダーの膨潤作用でインクを吸収、保持するタイプのインクジェット記録用紙も数多く知られている。

【0015】例えば、バインダーとしてゼラチン、カゼイン、澱粉、アルギン酸、ポリビニルアルコール、各種の変成ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキエチルセルロース、デキストラン、プルラン等の親水性バインダーを支持体上に塗布した記録紙やフィルム等も従来から数多く知られている。

【0016】これらのインクジェット記録用紙は高い光沢性や光学濃度を持った鮮明な画像が得られ、また、皮膜のバインダーのインク液に対する膨潤作用でインク液を受容するために高いインク吸収容量を本質的に保有することが出来る利点があるものの、インク吸収速度は空隙構造を有するインクジェット記録用紙に比べて劣り、特に高インク量の印字がされた部分でインク液滴同士のはじきによるざらつきが起こりやすい欠点がある。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の実態に鑑みてなされたものであって、本発明が解決しようとする

4

る課題は、必要最小限度の固体微粒子と親水性バインダーの使用により、高いインク吸収性の空隙構造を有するインクジェット記録用紙を提供することにある。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は以下の構成により達成される。

【0019】1. 支持体上に、少なくとも1層の空隙層を有するインクジェット記録用紙において、該空隙層が親水性バインダーと無機微粒子の軟凝集により形成された空隙層を有し、該親水性バインダーが硬膜剤により架橋されていることを特徴とするインクジェット記録用紙。

【0020】2. 前記親水性バインダーがポリビニルアルコールおよび／またはカチオン変成ポリビニルアルコールから選ばれる少なくとも1種の化合物であることを特徴とする前記1に記載のインクジェット記録用紙。

【0021】3. 前記ポリビニルアルコールおよび／またはカチオン変成ポリビニルアルコールから選ばれる少なくとも1種の化合物の平均重合度が1000以上であることを特徴とする前記2に記載のインクジェット記録用紙。

【0022】4. 前記空隙層が含有する無機微粒子が平均粒径が5～50nmのシリカであることを特徴とする前記1、2又は3に記載のインクジェット記録用紙。

【0023】5. 前記硬膜剤が、ほう酸またはその塩および／またはポリエポキシ系化合物から選ばれる少なくとも1種の硬膜剤であることを特徴とする前記1～4の何れか1項に記載のインクジェット記録用紙。

【0024】6. 前記空隙層が、分子中に少なくとも2個の水酸基を有しかつ分子量が300以下のポリオール類を含有することを特徴とする前記1～5の何れか1項に記載のインクジェット記録用紙。

【0025】以下、本発明を詳細に説明する。

【0026】本発明のインクジェット記録用紙が有する空隙層は親水性のバインダーと無機微粒子の軟凝集により形成されるものである。

【0027】従来、皮膜中に空隙を形成する方法は種々知られており、例えば、①2種以上のポリマーを含有する均一な塗布液を支持体上に塗布し、乾燥過程でこれらのポリマーを互いに相分離させて空隙を形成する方法、②固体微粒子および親水性または疎水性バインダーを含有する塗布液を支持体上に塗布し、乾燥後に、インクジェット記録用紙を水或いは適当な有機溶媒を含有する液に浸漬して固体微粒子を溶解させて空隙を作成する方法、③皮膜形成時に発泡する性質を有する化合物を含有する塗布液を塗布後、乾燥過程でこの化合物を発泡させて皮膜中に空隙を形成する方法、④多孔質固体微粒子と親水性バインダーを含有する塗布液を支持体上に塗布し、多孔質微粒子中や微粒子間に空隙を形成する方法、⑤親水性バインダーに対して概ね等量以上（好ましくは1.0

(4)

5

倍以上)の容積を有する固体微粒子及びまたは微粒子油滴と親水性バインダーを含有する塗布液を支持体上に塗布して固体微粒子の間に空隙を作成する方法及び本発明に用いられる⑥平均粒径が約0.1 μm 程度以下の無機固体微粒子を塗布液調製時または皮膜形成時に軟凝集させて2次粒子または3次元構造を形成して空隙を作成する方法等が知られている。

【0028】本発明のインクジェット記録用紙においては、高い光沢性、乾燥膜厚に対する高い空隙率および、空隙構造の保存中の安定性等の観点から、上記した中
10でも、⑥の軟凝集を形成する方法による空隙形成方法が用いられる。

【0029】本発明で用いられる軟凝集を形成して空隙構造を皮膜中に形成する方法は、好ましくは親水性バインダーを含有する水溶液中に分散状態にある1次超微粒子が、接触点が比較的制限された状態でお互いに凝集し合う状態を経由して形成される。

【0030】このような軟凝集構造は直線的もしくは分岐状に凝集体を形成したものが水溶液中に分散された状態や、あるいはこれらの凝集体が更に凝集し合っ
20て水溶液中で3次元網目構造をとる状態が含まれる。

【0031】いずれの場合であっても、この水溶液を支持体上に塗布乾燥することによって、形成された皮膜中に微細な空隙構造を形成することが出来る。

【0032】この様にして得られた皮膜中の微細な空隙の大きさは、概ね1次粒子の大きさからそれらの数倍程度の大きさであり、微細な大きさの空隙である特徴がある。

【0033】この様な軟凝集構造を形成する方法としては、例えば1次粒子がお互いに凝集しにくく、安定に存在
30できるような親水性バインダーを含有する水溶液中に、粒子の凝集を加速するような親水性ポリマーを極微量添加して僅かに凝集を形成する方法、あるいは1次粒子表面と弱い結合が出来るような水溶性バインダーを有する水溶液中で形成される。

【0034】本発明では、特に、後者の方法が空隙の量を比較的コントロールしやすく安定に形成しやすいこと、使用する微粒子の量に比較してより多い空隙量が得られること、さらには皮膜の光沢性がより高い皮膜が得られることから好ましい。

【0035】後者の方法により空隙を形成する場合、1次粒子の粒径としては概ね0.003~0.05 μm の1次粒子を用いることがより高い光沢性が得られることから好ましい。特に好ましい1次粒子は0.004 μm ~0.02 μm のものである。

【0036】本発明の無機微粒子としては、例えば、シリカ、珪酸マグネシウムや珪酸カルシウム等の珪酸塩、水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛、合成ヘクトライト等各種スメクタイト粘土(例えば特開平7-81210号および同6-184998号などに記載された粘土)等
50

6

が挙げられる。

【0037】また、本発明の親水性バインダーとしては、従来公知の各種親水性バインダーが用いられ、例えばゼラチンまたはゼラチン誘導体、ポリビニルピロリドン(平均分子量が約20万以上が好ましい)、プルラン、ポリビニルアルコールまたはその誘導体(平均分子量が約20万以上が好ましい)、ポリエチレングリコール(平均分子量が10万以上が好ましい)、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、デキストラン、デキストリン、ポリアクリル酸およびその塩、寒天、 κ -カラギーナン、 λ -カラギーナン、 ι -カラギーナン、キサンテンガム、ローカストビーンガム、アルギン酸、アラビアゴム、プルラン、特開平7-195826号および同7-9757号に記載のポリアルキレンオキサイド系共重合性ポリマー、水溶性ポリビニルブチラール、あるいは、特開昭62-245260号に記載のカルボキシル基やスルホン酸基を有するビニルモノマーの単独またはこれらのビニルモノマーを繰り返して有する共重合体等のポリマーを挙げることができる。これらの親水性バインダーは単独で使用しても良く、2種以上を併用しても良い。

【0038】特に好ましい親水性バインダーは、ポリビニルアルコールまたはカチオン変性ポリビニルアルコールである。

【0039】本発明で好ましく用いられるポリビニルアルコールは平均重合度が300~4000のものが好ましく用いられ、特に平均分子量が1000以上のものが得られる皮膜の脆弱性が良好であることから好ましい。また、ポリビニルアルコールのケン化度は70~100%のものが好ましく、80~100%のものが特に好ましい。また、カチオン変性ポリビニルアルコールは、カチオン性基を有するエチレン性不飽和単量体と酢酸ビニルとの共重合体をケン化することにより得られる。

【0040】カチオン性基を有するエチレン性不飽和単量体としては、例えばトリメチルー(2-アクリルアミド-2, 2-ジメチルエチル)アンモニウムクロライド、トリメチルー(3-アクリルアミド-3, 3-ジメチルプロピル)アンモニウムクロライド、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルー2-メチルイミダゾール、N-(3-ジメチルアミノプロピル)メタクリルアミド、ヒドロキシルエチルトリメチルアンモニウムクロライド、トリメチルー(メタクリルアミドプロピル)アンモニウムクロライド、N-(1, 1-ジメチルー3-ジメチルアミノプロピル)アクリルアミド等が挙げられる。

【0041】カチオン変性ポリビニルアルコールのカチオン変性基含有単量体の比率は、酢酸ビニルに対して0.1~10モル%、好ましくは0.2~5モル%である。

【0042】カチオン変性ポリビニルアルコールの重合

(5)

7

度は通常 500～4000、好ましくは 1000～4000 が好ましい。

【0043】また、カチオン変成ポリビニルアルコールのケン化度は通常 60～100 モル％、好ましくは 70～99 モル％である。

【0044】本発明で特に好ましいのは微粒子シリカを 1 次粒子として使用し、親水性バインダーとしてポリビニルアルコールまたは変性ポリビニルアルコールを用いる場合である。この場合、微粒子シリカ表面のシラノール基とビニルアルコールの水酸基が弱い水素結合を行

い、軟凝集体が形成される。

【0045】1 次粒子シリカとしては平均粒径が特に 0.02 μ m 以下のものが好ましく、特に 0.015～0.006 nm のものが最も好ましい。また、これらが連結した 2 次粒子としては 0.02～0.2 μ m、好ましくは 0.03～0.1 μ m 程度になるようにするのが好ましい。

【0046】この様な微粒子シリカは通常、気相法と呼ばれる合成方法で合成された微粒子シリカが好ましく用いられる。

【0047】本発明において、軟凝集構造を形成するのに特に好ましい親水性バインダーはポリビニルアルコールである。

【0048】前記親水性バインダーと前記無機固体微粒子の比率は、重量比で概ね 1：15～1：1 であり、好ましくは 1：10～1：2 の範囲である。

【0049】ポリビニルアルコールと微粒子シリカを用いて軟凝集体を含有する皮膜を形成する場合についてその方法の例について以下に説明する。

【0050】pH を 6～8、温度約 40℃ に保ったポリビニルアルコール水溶液（概ね 3～15％）中に、シリカ微粒子分散液（概ね 5～15％）を強撹拌しながら徐々に添加し、添加終了後に超音波分散機や高速ホモジナイザーなどにより分散する。この場合必要に応じて各種の界面活性剤やメタノール、アセトン、酢酸エチルなどの水混和性の有機溶媒を使用するのは均一な塗布液を調製する上で好都合である。

【0051】ついで、各種の添加剤を添加後、塗布に必要な粘度に調整して支持体上に公知の方法で塗布し乾燥することで上記空隙を有する皮膜が得られる。

【0052】本発明のインクジェット記録用紙は、高い空隙率を皮膜の脆弱性を劣化させずに得るために、前記親水性バインダーが硬膜剤により硬膜されていることが必要である。

【0053】硬膜剤は、一般的には前記親水性バインダーと反応し得る基を有する化合物あるいは親水性バインダーが有する異なる基同士の反応を促進するような化合物であり、親水性バインダーの種類に応じて適宜選択して用いられる。

【0054】硬膜剤の具体例としては、例えば、エポキ

8

シ系硬膜剤（ジグリシジルエチルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1, 6-ジグリシジルシクロヘキサン、N, N-ジグリシジル-4-グリシジルオキシアニリン、ソルビトールポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル等）、アルデヒド系硬膜剤（ホルムアルデヒド、グリオキザール等）、活性ハロゲン系硬膜剤（2, 4-ジクロロ-4-ヒドロキシー-1, 3, 5-スートリアジン等）、活性ビニル系化合物（1, 3, 5-トリシアクリロイルヘキサヒドロ-スートリアジン、ビスビニルスルホニルメチルエーテル等）、ほう酸およびその塩、ほう砂、アルミ明礬等が挙げられる。

【0055】特に好ましい親水性バインダーとしてポリビニルアルコールおよび／またはカチオン変成ポリビニルアルコールから選ばれる少なくとも 1 種の化合物を使用する場合には、ほう酸およびその塩および／またはエポキシ系硬膜剤から選ばれる少なくとも 1 種の硬膜剤を使用するのが好ましい。

【0056】最も好ましいのはほう酸およびその塩から選ばれる硬膜剤である。

【0057】本発明で、ほう酸またはその塩としては、硼素原子を中心原子とする酸素酸およびその塩のことを示し、具体的にはオルトほう酸、二ほう酸、メタほう酸、四ほう酸、五ほう酸、および八ほう酸およびそれらの塩が含まれる。

【0058】上記硬膜剤の使用量は親水性バインダーの種類、硬膜剤の種類、無機微粒子の種類や親水性バインダーに対する比率等により変化するが、概ね親水性バインダ 1 g 当たり 1～200 mg、好ましくは 5～100 mg である。

【0059】上記硬膜剤は、空隙層を構成する塗布液を塗布する際に空隙層形成の塗布液中及びまたは空隙層に隣接するその他の層を形成する塗布液中に添加してもよく、あるいは予め硬膜剤を含有する塗布液を塗布してある支持体上に、前記空隙層を形成する塗布液を塗布したり、さらには空隙層を形成する硬膜剤非含有の塗布液を塗布乾燥後に硬膜剤溶液をオーバーコートするなどして空隙層に硬膜剤を供給することができるが、好ましくは製造上の効率及び空隙層の形成時のヒビわれ防止の観点から、空隙層を形成する塗布液またはこれに隣接する層の塗布液中に硬膜剤を添加して、空隙層を形成すると同時に硬膜剤を供給するのが好ましい。

【0060】空隙層を形成するのが超微粒子シリカおよびポリビニルアルコールである特に好ましい態様においては、空隙層を形成する塗布液中に予め硬膜剤を添加しておき、一定時間（好ましくは 10 分以上、特に好ましくは 30 分以上）経過してから支持体上に塗布・乾燥するとより高い空隙率を皮膜の脆弱性を悪化させることなく達成することが出来る。

(6)

9

【0061】本発明のインクジェット記録用紙は空隙層が更に分子中に少なくとも2個の水酸基を有し、かつ分子量が300以下のポリオール類を含有する場合、皮膜の脆弱性がさらに改善された空隙層を得ることが出来る。

【0062】その様なポリオール類としては例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、平均分子量が300以下のポリエチレングリコール、グリセリン、ブタンジオール、ブタントリオール、およびトリエタノールアミン等を挙げることが出来る。

【0063】上記ポリオール類の使用量は親水性バインダー1g当たり0.01~2gが好ましく、より好ましくは0.05~1gの範囲である。

【0064】本発明のインクジェット記録用紙は最大インク量がインクジェット記録用紙1m²当たり20ml/m²以上であるようなインクジェット記録方法において特に本発明の効果が著しい。

【0065】本発明のインクジェット記録用紙の空隙容量は印字される最大インク容量の90%以上、特に95%以上有することが好ましい。また、空隙層を構成するインク受容層の乾燥膜厚は概ね50μm以下にすることがひび割れ等の皮膜の物理的特性を悪化させないために好ましい。

【0066】一方、空隙容量の空隙層全体の容量に対する比率は概ね70容量%以下にするのが皮膜の物理的強度や脆弱性の観点から好ましい。

【0067】本発明のインクジェット記録用紙は上記条件を満足する空隙容量として20~30ml/m²の範囲の量が適当である。

【0068】本発明の空隙層および必要に応じて設けられるその他の層には、前記した以外に各種の添加剤を添加することが出来る。

【0069】例えば、ポリスチレン、ポリアクリル酸エステル類、ポリメタクリル酸エステル類、ポリアクリルアミド類、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、またはこれらの共重合体、尿素樹脂、またはメラミン樹脂等の有機ラテックス微粒子、流動パラフィン、ジオクチルフタレート、トリクレジルホスフェート、シリコンオイル等の油滴微粒子、アニオン、カチオン、ノニオン等の各種界面活性剤、特開昭57-74193号、同57-87988号及び同62-261476号に記載の紫外線吸収剤、特開昭57-74192号、同57-87989号、同60-72785号、同61-146591号、特開平1-95091号及び同3-13376号等に記載されている退色防止剤、特開昭59-42993号、同59-52689号、同62-280069号、同61-242871号および特開平4-219266号等に記載されている蛍光増白剤、硫酸、リン酸、クエン酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム等のpH調整剤、消

10

泡剤、防腐剤、増粘剤、帯電防止剤、マット剤等の公知の各種添加剤を含有させることもできる。

【0070】本発明のインク記録面側の任意の構成層中には、画像の耐水化剤として特開昭56-84992号のポリカチオン高分子電解質、特開昭57-36692号の塩基性ラテックスポリマー、特公平4-15744号、特開昭61-58788号、同62-174184号等記載のポリアリルアミン、特開昭61-47290号記載のアルカリ金属弱酸塩等を一種以上用いることができる。

【0071】上記、空隙層は2層以上から構成されていてもよく、この場合、それらの空隙層の構成は前述した範囲内で有れば異なっても良い。

【0072】本発明でインクジェット記録用紙の支持体としては、従来インクジェット用記録用紙として公知のものを適宜使用できるが、より高い濃度で鮮明な画像を得るためには支持体中にインク液が浸透しない疎水性支持体を用いるのが好ましい。

【0073】透明支持体としては、例えば、ポリエステル系樹脂、ジアセテート系樹脂、トリアセテート系樹脂、アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリイミド系樹脂、セロハン、セルロイド等の材料からなるフィルム等が挙げられ、中でもOHPとして使用されたときの輻射熱に耐える性質のものが好ましく、ポリエチレンテレフタレートが特に好ましい。このような透明な支持体の厚さとしては、約10~200μmが好ましい。透明支持体のインク受容層側およびバック層側には公知の下引き層を設けることが、インク受容層やバック層と支持体の接着性の観点から好ましい。

【0074】また、透明である必要のない場合に用いる支持体としては、例えば、基紙の少なくとも一方に白色顔料等を添加したポリオレフィン樹脂被覆層を有する樹脂被覆紙（いわゆるRCペーパー）、ポリエチレンテレフタレートに白色顔料を添加してなるいわゆるホワイトペットが好ましい。

【0075】上記支持体とインク受容層の接着強度を大きくする等の目的で、インク受容層の塗布に先立って、支持体にコロナ放電処理や下引処理等を行うことが好ましい。さらに、本発明の記録シートは必ずしも無色である必要はなく、着色された記録シートであってもよい。

【0076】本発明のインクジェット記録用紙では原紙支持体の両面をポリエチレンでラミネートした紙支持体を用いることが、記録画像が写真画質に近く、しかも低コストで高品質の画像が得られるために特に好ましい。そのようなポリエチレンでラミネートした紙支持体について以下に説明する。

【0077】紙支持体に用いられる原紙は木材パルプを主原料とし、必要に応じて木材パルプに加えてポリプロピレンなどの合成パルプあるいはナイロンやポリエステ

(7)

11

ルなどの合成繊維を用いて抄紙される。木材パルプとしてはLBKP、LBSP、NBKP、NBSP、LDP、NDP、LUKP、NUKPのいずれも用いることが出来るが短繊維分の多いLBKP、NBSP、LBSP、NDP、LDPをより多く用いることが好ましい。但し、LBSPおよびまたはLDPの比率は10重量%以上、70重量%以下が好ましい。

【0078】上記パルプは不純物の少ない化学パルプ（硫酸塩パルプや亜硫酸塩パルプ）が好ましく用いられ、又、漂白処理を行って白色度を向上させたパルプも有用である。

【0079】原紙中には、高級脂肪酸、アルキルケテンダイマー等のサイズ剤、炭酸カルシウム、タルク、酸化チタンなどの白色顔料、スターチ、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール等の紙力増強剤、蛍光増白剤、ポリエチレングリコール類等の水分保持剤、分散剤、4級アンモニウム等の柔軟化剤などを適宜添加することが出来る。

【0080】抄紙に使用するパルプの濾水度はCSFの規定で200～500ccが好ましく、また、叩解後の繊維長がJIS-P-8207に規定される24メッシュ残分重量%と42メッシュ算分の重量%との和が30乃至70%が好ましい。なお、4メッシュ残分の重量%は20重量%以下であることが好ましい。

【0081】原紙の坪量は30乃至250gが好ましく、特に50乃至200gが好ましい。原紙の厚さは40乃至250μmが好ましい。

【0082】原紙は抄紙段階または抄紙後にカレンダー処理して高平滑性を与えることも出来る。原紙密度は0.7乃至1.2g/m²（JIS-P-8118）が一般的である。更に原紙剛度はJIS-P-8143に規定される条件で20乃至200gが好ましい。

【0083】原紙表面には表面サイズ剤を塗布しても良く、表面サイズ剤としては前記原紙中添加できるサイズと同様のサイズ剤を使用できる。

【0084】原紙のpHはJIS-P-8113で規定された熱水抽出法により測定された場合、5～9であることが好ましい

原紙表面および裏面を被覆するポリエチレンは、主として低密度のポリエチレン（LDPE）および／または高密度のポリエチレン（HDPE）であるが他のLLDPEやポリプロピレン等も一部使用することが出来る。

【0085】特にインク受容層側のポリエチレン層は写真用印画紙で広く行われているようにルチルまたはアナターゼ型の酸化チタンをポリエチレン中に添加し、不透明度および白色度を改良したものが好ましい。酸化チタン含有量はポリエチレンに対して概ね3～20重量%、好ましくは4～13重量%である。

【0086】ポリエチレン被覆紙は光沢紙として用いることも、また、ポリエチレンを原紙表面上に溶融押し出

12

してコーティングする際にいわゆる型付け処理を行って通常の写真印画紙で得られるようなマット面や絹目面を形成した物も本発明で使用できる。

【0087】原紙の表裏のポリエチレンの使用量はインク受容層やバック層を設けた後で低湿および高温化でのカールを最適化するように選択されるが、概ねインク受容層側のポリエチレン層が20～40μm、バック層側が10～30μmの範囲である。

【0088】更に上記ポリエチレン被覆紙支持体は以下の特性を有していることが好ましい。

【0089】①引っ張り強さ：JIS-P-8113で規定される強度で縦方向が2乃至30kg、横方向が1乃至20kgであることが好ましい

②引き裂き強度：JIS-P-8116による規定方法で縦方向が10乃至200g、横方向が20乃至200gが好ましい

③圧縮弾性率 $\geq 10^3 \text{ kgf/cm}^2$

④表面ベック平滑度：JIS-P-8119に規定される条件で20秒以上、特に好ましくは500秒以上が光沢面としては好ましいが、いわゆる型付け品ではこれ以下であっても良い

⑤不透明度：JIS-P-8138による方法で85%以上、特に90%以上が好ましい。

【0090】本発明のインクジェット記録用紙の空隙層および下引き層など必要に応じて適宜設けられる各種の親水性層を支持体上に塗布する方法は公知の方法から適宜選択して行うことが出来る。好ましい方法は、各層を構成する塗布液を支持体上に塗設して乾燥して得られる。この場合、2層以上を同時に塗布することもでき、特に全ての親水性バインダー層を1回の塗布で済ます同時塗布が好ましい。

【0091】塗布方式としては、ロールコーティング法、ロッドバーコーティング法、エアナイフコーティング法、スプレーコーティング法、カーテン塗布方法あるいは米国特許第2,681,294号記載のホッパーを使用するエクストルージョンコート法が好ましく用いられる。

【0092】本発明のインクジェット記録用紙を用いて画像記録する際には、水性インクを用いた記録方法が用いられる。

【0093】本発明で言う水性インクとは、下記着色剤及び液媒体、その他の添加剤から成る記録液体である。着色剤としてはインクジェットで公知の直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料あるいは食品用色素等の水溶性染料が使用できる。

【0094】水性インクの溶媒としては、水及び水溶性の各種有機溶剤、例えば、メチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等のアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等の

(8)

13

アミド類；アセトン、ジアセトンアルコール等のケトンまたはケトンアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン、トリエタノールアミン等の多価アルコール類；エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類等が挙げられる。

【0095】これらの多くの水溶性有機溶剤の中でも、ジエチレングリコール、トリエタノールアミンやグリセリン等の多価アルコール類、トリエチレングリコールモノブチルエーテルの多価アルコールの低級アルキルエーテル等は好ましいものである。

【0096】その他の水性インクの添加剤としては、例えばpH調節剤、金属封鎖剤、防カビ剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、湿潤剤、界面活性剤、及び防錆剤等が挙げられる。

【0097】水性インク液はインクジェット記録用紙に対する濡れ性を良好にするために、20℃において、25～50 dyn/cm、好ましくは30～40 dyn/cmの範囲内の表面張力を有するのが好ましい。

【0098】

【実施例】以下に本発明の実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。なお、実施例中で「%」は特に断りのない限り絶乾重量%を示し、添加量は各々インクジェット記録用紙1m²当たりの量を示す。

【0099】実施例1

平均粒径が約0.07μmの表面がアニオン性の超微粒子シリカ粉末160gを純水1000ml中に添加し、高速ホモジナイザーで分散した。次にこのシリカ水分散液（I）中に、平均重合度が1700でケン化度が90%の5%ポリビニルアルコール水溶液（II）（界面活性剤-1を0.3重量%含有）1600mlを徐々に添加した。得られた液を高速ホモジナイザーにて分散して半透明状の塗布液を得た。

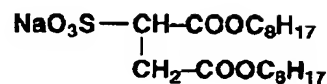
【0100】次に、上記のようにして得られた塗布液を、170g/m²の原紙両面をポリエチレンで被覆した紙支持体（厚さ240μm、記録面側のポリエチレン層中に9重量%のアナターゼ型二酸化チタン含有。）上の記録面側に、湿潤膜厚が150μmになるように塗布し、20～40℃の風で乾燥してインクジェット記録用紙-1（比較例）を得た。

【0101】

【化1】

14

界面活性剤-1



【0102】次に、インクジェット記録用紙-1において、以下のように変更した以外はインクジェット記録用紙-1と同様にしてインクジェット記録用紙-2～9を作成した。

【0103】〔インクジェット記録用紙-2〕ポリビニルアルコール水溶液（II）1600mlをポリビニルアルコール水溶液（II）800mlと界面活性剤-1の0.3重量%水溶液800mlの混合液に変更した以外はインクジェット記録用紙-1と同じ。

【0104】〔インクジェット記録用紙-3〕ポリビニルアルコール水溶液（II）1600mlをポリビニルアルコール水溶液（II）530mlと界面活性剤-1の0.3重量%水溶液1070mlの混合液に変更した以外はインクジェット記録用紙-1と同じ。

【0105】〔インクジェット記録用紙-4〕ポリビニルアルコール水溶液（II）1600mlをポリビニルアルコール水溶液（II）400mlと界面活性剤-1の0.3重量%水溶液1200mlの混合液に変更した以外はインクジェット記録用紙-1と同じ。

【0106】〔インクジェット記録用紙-5〕ポリビニルアルコール水溶液（II）1600mlをポリビニルアルコール水溶液（II）320mlと界面活性剤-1の0.3重量%水溶液1280mlの混合液に変更した以外はインクジェット記録用紙-1と同じ。

【0107】〔インクジェット記録用紙-6〕インクジェット記録用紙-2を作成するのに使用した塗布液に、硬膜剤として四ほう酸ナトリムの2重量%水溶液60mlを添加し、高速ホモジナイザーで30分間分散した後、インクジェット記録用紙-2と同様にして塗布して得られたインクジェット記録用紙。

【0108】〔インクジェット記録用紙-7〕インクジェット記録用紙-3を作成するのに使用した塗布液に、硬膜剤として四ほう酸ナトリムの2重量%水溶液を50ml添加し、高速ホモジナイザーで再度30分間分散した後、インクジェット記録用紙-3と同様にして塗布して得られたインクジェット記録用紙。

【0109】〔インクジェット記録用紙-8〕インクジェット記録用紙-4を作成するのに使用した塗布液に、硬膜剤として四ほう酸ナトリムの2重量%水溶液を60ml添加し、高速ホモジナイザーで再度30分間分散した後、インクジェット記録用紙-4と同様にして塗布して得られたインクジェット記録用紙。

【0110】〔インクジェット記録用紙-9〕インクジェット記録用紙-5を作成するのに使用した塗布液に、

(9)

15

硬膜剤として四ほう酸ナトリムの2重量%水溶液を70 ml 添加し、高速ホモナイザーで再度30分間分散した後、インクジェット記録用紙-5と同様にして塗布して得られたインクジェット記録用紙。

【0111】得られた各々のインクジェット記録用紙について、以下の項目について評価した。

【0112】(1) 光沢度：日本電色工業株式会社製変角光沢度計(VGS-1001DP)を用いて60度光沢を測定した。

【0113】(2) 空隙量：インク吐出量を制御できるオンデマンド型インクジェットプリンターを用い、YとMのベタ領域に、白抜き(未印字)の細線パターンを印字し、インクが溢れることなく細線が明瞭に識別し得る最大インク量を空隙量として求めた。

【0114】(3) インク吸収性：セイコーエプソン(株)製インクジェットプリンター(MJ-5100C)でカラー画像の印字を行い、高インク領域における画質を評価した

◎：インク溢れによるシャドー部の画像のつぶれがなく、また、ヒビワレに伴うしみもない

○：インク溢れによるシャドー部の画像のつぶれがあるがヒビワレに伴うしみはない

*

インクジェット記録用紙	光沢度	空隙量	インク吸収性	造膜性
記録用紙-1(比較例)	72%	11 ml/m ²	△	○
記録用紙-2(比較例)	42%	14 ml/m ²	△	△
記録用紙-3(比較例)	測定不能	評価不能	評価不能	×
記録用紙-4(比較例)	測定不能	評価不能	評価不能	×
記録用紙-5(比較例)	測定不能	評価不能	評価不能	×
記録用紙-6(本発明)	66%	15 ml/m ²	○	◎
記録用紙-7(本発明)	62%	18 ml/m ²	◎	◎
記録用紙-8(本発明)	60%	22 ml/m ²	◎	◎
記録用紙-9(本発明)	56%	26 ml/m ²	◎	○

【0119】表1に示す結果から、硬膜剤を使用しないインクジェット記録用紙(1~5)においては、シリカ微粒子に対するポリビニルアルコールの量を減量した場合、皮膜としての造膜性が低下し、ポリビニルアルコールに対するシリカの比率が2~4(インクジェット記録用紙-1、2)においては比較的良好な造膜性が得られるものの空隙量が不十分でこの範囲ではインク吸収性が不足して良好な画像が得られない。

【0120】これに対して、本発明のインクジェット記録用紙-6~9は、優れた造膜性を有しており、シリカに対してポリビニルアルコールの量を減少させても良好

16

*△：シャドー部のつぶれがあり、またヒビワレに伴うしみがあるが画像としては概ね識別できる

×：画像のつぶれ、インクの溢れ、ヒビワレに伴うしみ、印字部の膜剥がれが甚大で画像としてほとんど識別不能。

【0115】(4) 造膜性：印字前に膜面の造膜性を以下の基準で判断した。

【0116】

◎：ヒビワレはなく、23℃、相対湿度80%で表面を指で強く擦っても膜が剥がれない

○：ヒビワレはなく、また指で強く擦れば僅かに膜が剥がれることがあるが、通常の扱いでは膜が剥がれることはない

△：全面に微小なひび割れ状態になっているが、インクジェットプリンターで搬送時に膜が剥がれることはない

×：インクジェットプリンターで搬送時に容易に巻くが剥がれ落ちたり、塗布乾燥後に自然に巻くが剥がれ落ちる。

【0117】得られた結果を表1に示す。

【0118】

【表1】

な造膜性を維持しつつ高い光沢性と良好なインク吸収性を有する事がわかる。

【0121】実施例2

実施例1で作成したインクジェット記録用紙-1~9において、ポリビニルアルコールを平均重合度700、ケン化度89%のものに変更した以外は実施例1と同様にしてインクジェット記録用紙-11~19を作成した。

【0122】実施例1と同様にしてインクジェット記録用紙を評価し、表2に示す結果を得た。

【0123】

【表2】

(10)

17

18

インクジェット記録用紙	光沢度	空隙量	インク吸収性	造膜性
記録用紙-11 (比較例)	48%	10 ml/m ²	×	△
記録用紙-12 (比較例)	測定不能	評価不能	評価不能	×
記録用紙-13 (比較例)	測定不能	評価不能	評価不能	×
記録用紙-14 (比較例)	測定不能	評価不能	評価不能	×
記録用紙-15 (比較例)	測定不能	評価不能	評価不能	×
記録用紙-16 (本発明)	54%	14 ml/m ²	△	◎
記録用紙-17 (本発明)	51%	19 ml/m ²	◎	◎
記録用紙-18 (本発明)	45%	22 ml/m ²	○	○
記録用紙-19 (本発明)	40%	25 ml/m ²	○	○

【0124】表2に示す結果から、ポリビニルアルコールの平均重合度の低いものを使用した場合、硬膜剤を使用しない場合には、ポリビニルアルコールの量が比較的高いインクジェット記録用紙（-1、2）においても造膜性が劣化しインクジェット記録用紙としての評価が殆ど不可能であるが、硬膜剤の使用で造膜性が改善され実施例1と同様の効果が得られることがわかる。

【0125】実施例3

実施例1において、ポリビニルアルコールを平均重合度3500、ケン化度88%のものに変更した以外は実施例1と同様にしてインクジェット記録用紙-21~29*

*を作成した。実施例1と同様にして評価した所、実施例1で得られたのと同様の効果を確認した。

【0126】実施例4

実施例1において、インクジェット記録用紙-6~9において、硬膜剤を、エチレングリコールジグリシジルエーテルに変更（添加量は実施例1と同一）した以外は実施例1と同様にしてインクジェット記録用紙-36~39を作成し実施例1と同様にして評価した。結果を表3に示す。

【0127】

【表3】

インクジェット記録用紙	光沢度	空隙量	インク吸収性	造膜性
記録用紙-36 (本発明)	60%	13 ml/m ²	○	○
記録用紙-37 (本発明)	58%	17 ml/m ²	○	○
記録用紙-38 (本発明)	52%	21 ml/m ²	◎	○
記録用紙-39 (本発明)	47%	23 ml/m ²	◎	○

【0128】表3の結果から、硬膜剤をエポキシ系化合物に変更したところ、造膜性がほう酸に比べてやや低いものの硬膜剤未添加に比べて高い造膜性とインク吸収性を有していることがわかる。

【0129】実施例5

実施例1で作成したインクジェット記録用紙-1~9に※

※において、空隙層中にグリセリンを0.5 g/m²に成るように添加したインクジェット記録用紙-41~49を作成し実施例1と同様にして評価した。得られた結果を表4に示す。

【0130】

【表4】

インクジェット記録用紙	光沢度	空隙量	インク吸収性	造膜性
記録用紙-41 (比較例)	74%	11 ml/m ²	△	○
記録用紙-42 (比較例)	46%	14 ml/m ²	△	△
記録用紙-43 (比較例)	測定不能	評価不能	評価不能	×
記録用紙-44 (比較例)	測定不能	評価不能	評価不能	×
記録用紙-45 (比較例)	測定不能	評価不能	評価不能	×
記録用紙-46 (本発明)	72%	14 ml/m ²	○	◎
記録用紙-47 (本発明)	70%	17 ml/m ²	◎	◎
記録用紙-48 (本発明)	68%	21 ml/m ²	◎	◎
記録用紙-49 (本発明)	63%	25 ml/m ²	◎	◎

【0131】表4に示す結果から、本発明のインクジェット記録用紙-46~49は、グリセリンの添加により造膜性と光沢性がいっそう改善されることがわかる。

【0132】

【発明の効果】以上、本発明のインクジェット記録用紙

の構成を用いれば、必要最小限度の固体微粒子と親水性バインダーの使用により、高いインク吸収性の空隙構造を有し、しかも高い光沢性を有するインクジェット記録用紙を得る事ができる。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
【部門区分】第2部門第4区分
【発行日】平成13年2月6日(2001.2.6)

【公開番号】特開平10-119423
【公開日】平成10年5月12日(1998.5.12)
【年通号数】公開特許公報10-1195
【出願番号】特願平8-283635
【国際特許分類第7版】

B41M 5/00

B32B 27/00

D21H 27/00

【F I】

B41M 5/00 B

B32B 27/00 Z

D21H 5/00 Z

【手続補正書】

【提出日】平成12年3月3日(2000.3.3)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項1】 支持体上に、少なくとも1層の空隙層を有するインクジェット記録用紙において、該空隙層の少なくとも1層が親水性バインダーと無機微粒子の軟凝集により形成された空隙層であり、該親水性バインダーが硬膜剤により架橋されていることを特徴とするインクジェット記録用紙。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正内容】

【0019】1. 支持体上に、少なくとも1層の空隙層を有するインクジェット記録用紙において、該空隙層の少なくとも1層が親水性バインダーと無機微粒子の軟凝集により形成された空隙層であり、該親水性バインダーが硬膜剤により架橋されていることを特徴とするインクジェット記録用紙。